

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Patent
aufrechterhalten nach
§ 12 Abs. 3 ErstrG

(12) **PATENT**SCHRIFT

(11) **DD 279 027 B5**

(51) Int. Cl.⁵: C 10 M 169/04
C 10 M 105/74
C 10 M 107/34
C 10 M 129/66

DEUTSCHES PATENTAMT

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Aufrechterhaltung kann Einspruch eingelegt werden

(21) Aktenzeichen:	(22) Anmeldetag:	(44) Veröff.-tag der DD-Patentschrift:	(45) Veröff.-tag der Aufrechterhaltung:
DD C 10 M / 324 236 4	28. 12. 88	23. 05. 90	25. 11. 93

(30) Unionspriorität:
—

(72) Erfinder: Finger, Herbert, Dipl.-Chem., 06242 Braunsbedra, DE; Staeger, Christa, 06217 Merseburg, DE;
von Schumann, Hubertus, 06618 Naumburg, DE; Stark, Ralf, Dipl.-Ing., 01445 Radebeul, DE;
Fischer, Rainer, Dipl.-Ing., 10243 Berlin, DE

(73) Patentinhaber: ADDINOL Mineralöl GmbH Lützkendorf, Hauptstr. 1, 06242 Krumpa, DE

(54) Schwerentflammbare Hydraulikflüssigkeiten auf Basis aromatischer Phosphorsäureester

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
DE-AS 2 262 185

Patentansprüche:

1. Schwerentflammbare Hydraulikflüssigkeiten auf Basis aromatischer Phosphorsäureester, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie

68,5 bis 95,6	Masseanteile in % eines Triarylphosphorsäureesters,
4,0 bis 25,0	Masseanteile in % eines Polyethylenpropylenglykolpolyols mit einer mittleren Molmasse von 3000 bis 6000, einer Hydroxylzahl von 26 bis 50 mgKOH/g und einer Viskosität bei 50°C von 160 bis 340 mm ² /s,
0,3 bis 5,0	Masseanteile in % eines epoxydierten Fettsäureesters mit einem Epoxidsauerstoffgehalt von mindestens 4,0 Masseanteilen in %, einer Jodzahl von höchstens 15 g J ₂ /100 g und einer Säurezahl von höchstens 1,0 mgKOH/g,
0,1 bis 1,0	Masseanteile in % Di-tert-butyl-p-cresol und
0 bis 0,5	Masseanteile in % eines Farbstoffkonzentrats in Triarylphosphorsäureester

enthalten.

2. Schwerentflammbare Hydraulikflüssigkeiten auf Basis aromatischer Phosphorsäureester nach Anspruch 1 **gekennzeichnet dadurch**, daß als Triarylphosphorsäureester natürliches Trikresylphosphat, das aus Kresol der Kohleleerverarbeitung hergestellt und nach einer Lagerung von mindestens 20 Tagen 2 Wasserwäschen und einer Bleicherdebehandlung unterworfen wurde, eingesetzt wird.
3. Schwerentflammbare Hydraulikflüssigkeiten auf Basis aromatischer Phosphorsäureester nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß ein Polyethylenpropylenglykoltrio! mit einem Oxyethylenanteil von 10 bis 22 Masseanteilen in %, einer Molmasse von 4000 bis 5500 und einer Hydroxylzahl von 30 bis 44 mgKOH/g eingesetzt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine schwerentflammbare Hydraulikflüssigkeit auf Basis aromatischer Phosphorsäureester, die bei Geräteeinsatztemperaturen bis 80°C und einem Nenndruck bis 16 MPa eingesetzt werden, z. B. in Hydrauliksystemen von Stahlwerken, Gießereien oder glasverarbeitenden Betrieben.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß schwerentflammbare Hydraulikflüssigkeiten auf Basis aromatischer Phosphorsäureester ein schlechtes Viskositäts-Temperatur-Verhalten besitzen und als Ester zu einer verstärkten Säurebildung führen. Es wurde daher bereits vorgeschlagen, zur Verbesserung des Viskositäts-Temperatur-Verhaltens bekannte Viskositäts-Index-Verbesserer (VI-Verbesserer) auf Polyacrylat- und Polymethacrylatbasis oder Olefinpolymere und Alkenoxidpolymere einzusetzen. Zum anderen ist aber bekannt, daß VI-Verbesserer auf Basis von Polyacrylaten, Polymethacrylaten und Olefinpolymeren (z. B. Polybutene) nicht scherstabil sind, was besonders für Hydraulikflüssigkeiten, die hohen Scherbeanspruchungen ausgesetzt sind, von Nachteil ist. Dagegen sind Alkenoxidpolymere scherstabil. Über diese Stoffklasse lagen aber als VI-Verbesserer nur wenig Informationen vor, da auf Grund der schlechten Mischbarkeit mit Mineralölen bisher kein größeres Interesse bestand. Im BRD-Patent 2262185 wird der Einsatz von Polymethacrylaten und Alkenoxidpolymeren als VI-Verbesserer in Verbindung mit bestimmten Epoxiden in Phosphatestergrundölen beschrieben und als Mangel dieser Kombination die Bildung harzartiger Ablagerungen herausgestellt. Als Alkenoxidpolymere werden Polypropylen- und Polybutylenoxidpolymere mit Molmassen von 1500 bis 4500 angegeben.

Unter den Alkenoxidpolymeren können abhängig von dem eingesetzten Alkenoxid und der Startkomponente eine Vielzahl verschiedener Polymerverbindungen hergestellt werden, die sich vor allem in den Löslichkeits- und Grenzflächeneigenschaften unterscheiden und eine breite Anwendung gefunden haben. So werden in großen Mengen Polyethylenpropylenglykolpolyole als Zwischenprodukt für die Polymerchemie hergestellt. Diese Verbindungsklasse ist auch sehr gut als scherstabiler VI-Verbesserer in Phosphatestergrundölen geeignet, neigt aber gegenüber bestimmten Metallen zu verstärkter Korrosion. Es ist weiter bekannt, daß epoxydierte Fettsäureester als Säureacceptoren in Grundflüssigkeiten auf Basis von Phosphorsäureestern und Chlorverbindungen eingesetzt werden. Ihre Wirkung beruht auf der hohen Reaktivität der Epoxidgruppe mit freien Säuren. Andere spezifische Wirkungen der epoxydierten Fettsäureester in Phosphatesterflüssigkeiten sind nicht bekannt.

Die Herstellung scherstabiler, schwerentflammbarer Hydraulikflüssigkeiten mit hohem VI für höhere Einsatztemperaturen ist nach wie vor eine wichtige Forderung der Hydraulikindustrie.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, auf Basis einheimischer Rohstoffe eine schwerentflammbare, scherstabile Funktionsflüssigkeit mit einem hohen Viskositäts-Index (VI) und einem guten Alterungs- und Korrosionsschutzverhalten zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung war es, auf Basis aromatischer Phosphorsäureester und Polyalkylen glykolpolyolen eine schwerentflammbare Funktionsflüssigkeit mit einem VI von mindestens 50 und einem guten Alterungs- und Korrosionsschutzverhalten zu entwickeln, die bei Temperaturen bis 80°C und Nenndrücken bis 16 MPa eingesetzt werden können.

Erfindungsgemäß wurde die Aufgabe durch eine Funktionsflüssigkeit aus

68,5 bis 95,6	Masseanteile in % eines Triarylphosphorsäureesters,
4,0 bis 25,0	Masseanteile in % eines Polyethylenpropylenglykolpolyols mit einem mittleren Molekulargewicht von 3000 bis 6000, einer Hydroxylzahl von 20 bis 50 mgKOH/g und einer Viskosität bei 50°C von 160 bis 340 mm ² /s,
0,3 bis 5,0	Masseanteile in % eines epoxydierten Fettsäureesters mit einem Epoxidsauerstoffgehalt von mindestens 4,0 Masseanteilen in %, einer Jodzahl von höchstens 15 g J ₂ /100 g und einer Säurezahl von höchstens 1,0 mgKOH/g,
0,1 bis 1,0	Masseanteile in % Di-tert-butyl-p-cresol und
0 bis 0,5	Masseanteile in % eines Farbstoffkonzentrates in Triarylphosphorsäureester

gelöst.

Als Phosphorsäureester wird vorzugsweise gereinigtes natürliches Trikresylphosphat eingesetzt, das aus Kresol der Kohleteerverarbeitung hergestellt wird.

Die epoxydierten Fettsäureester können aus synthetischen und natürlichen, ungesättigten Fettsäuren in bekannter Weise hergestellt werden. Eine bevorzugte Verbindung ist epoxydierter Rübölfettsäurebutylester.

Als Polyglykol wird vorzugsweise ein Polyethylenpropylenglykoldiol mit einem Oxyethylenanteil von 10 bis 22 Masseanteilen in %, einem mittleren Molekulargewicht von 4000 bis 5500 und einer Hydroxylzahl von 30 bis 44 mgKOH/g eingesetzt.

Zur Kennzeichnung und Unterscheidung von anderen Funktionsflüssigkeiten ist die Zugabe eines Farbstoffkonzentrates möglich. So wird durch Zugabe von 0,1 bis 0,5 Masseanteilen in % einer 4%igen Paratolreinblau-Lösung in Trikresylphosphat eine deutliche Blaufärbung erreicht.

Überraschenderweise läßt sich mit der erfindungsgemäßen Kombination eine Funktionsflüssigkeit herstellen, die eine gute Scherstabilität und den geforderten, erhöhten VI hat und zugleich die Forderungen an das Alterungs- und Korrosionsschutzverhalten erfüllt. Die Eigenschaften und eine Gegenüberstellung zu Ölen des Standes der Technik sind in Tabelle 1 enthalten.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

94,4 Masseanteile in % eines natürlichen Trikresylphosphates, das aus Kresol der Kohleteerverarbeitung hergestellt und nach einer Lagerung von mindestens 20 Tagen 2 Wasserwäschen und einer Bleicherdebehandlung unterworfen wurde, 4,0 Masseanteile in % eines Polyethylenpropylenglykoldiols, das ein mittleres Molekulargewicht von 5200, eine Hydroxylzahl von 36,4 mgKOH/g und eine Viskosität bei 50°C von 287,4 mm²/s besitzt, 0,5 Masseanteile in % eines epoxydierten Rübölfettsäurebutylesters mit einem Epoxidsauerstoffgehalt von 5,6 Masseanteilen in %, einer Jodzahl von 11,4 g J₂/100 g und einer Säurezahl von 0,87 mgKOH/g, 0,8 Masseanteile in % Di-tert-butyl-p-cresol und 0,3 Masseanteile in % einer 4%igen Paratolreinblaulösung in Trikresylphosphat wurden bei 40 bis 50°C 1 Stunde gerührt.

Beispiel 2

75,5 Masseanteile in % eines natürlichen Trikresylphosphates, wie in Beispiel 1 beschrieben, 20,0 Masseanteile in % eines Polyethylenpropylenglykoldiols mit einem mittleren Molekulargewicht von 3650, einer Hydroxylzahl von 48,8 mgKOH/g und einer Viskosität bei 50°C von 174,2 mm²/s, 4,0 Masseanteile in % eines epoxydierten Rübölfettsäurebutylesters des Beispiels 1 und 0,5 Masseanteile in % Di-tert-butyl-p-cresol wurden bei 40 bis 50°C 1 Stunde gerührt.

Beispiel 3

90,3 Masseanteile in % eines natürlichen Trikresylphosphates des Beispiels 1, 8,0 Masseanteile in % eines Polyethylenpropylenglykoldiols mit einer mittleren Molmasse von etwa 5000, einer Hydroxylzahl von 35,2 mgKOH/g und einer Viskosität bei 50°C von 286,6 mm²/s, 1,0 Masseanteile in % eines epoxydierten Rübölfettsäurebutylesters des Beispiels 1, 0,2 Masseanteile in % Di-tert-butyl-p-cresol und 0,5 Masseanteile in % einer 4%igen Paratolreinblaulösung in Trikresylphosphat wurden bei 40 bis 50°C 1 Stunde gerührt.

Von den erfindungsgemäßen, schwerentflammbaren Hydraulikflüssigkeiten der Beispiele 1 bis 3 wurden die physikalisch-chemischen Kennwerte und das Oxydations-Korrosionsverhalten bestimmt.

In nachfolgender Tabelle sind die Ergebnisse zusammengestellt und 2 Markenölen auf Arylphosphatbasis gegenübergestellt.

Tabelle 1

Kennwert	Einheit	Erfindungsgemäße Flüssigkeiten			Markenöl (Stand der Technik)	
		Bei- spiel 1	Bei- spiel 2	Bei- spiel 3	1	2
Dichte b. 20°C	g/cm ³	1,169	1,143	1,161	1,145	1,142
Visk. b. 50°C	mm ² /s	20,12	42,74	25,43	26,5	23,60
Visk. b. -10°C	mm ² /s	-	6 094	3 858	6 059	3 526
Visk.-Index	-	64	120	89	-11	28,5
Stockpunkt	°C	-28	-35	-30	-27	-26
Neutralisationszahl	mgKOH/g	0,04	0,06	0,03	0,04	0,36
Oxydations-Korrosionstest (120°, 504h, Cu, Mess., Fe)						
Neutralisationszahl	mgKOH/g	0,32	0,26	0,42	0,31	0,29
Visk. bei 50°C	mm ² /s	20,84	43,56	26,02	26,72	24,57
ΔCu	mg/cm ²	-0,23	-0,30	-0,35	-0,12	-0,69
ΔMess.	mg/cm ²	-0,16	-0,22	-0,13	-0,16	-0,22
ΔFe	mg/cm ²	-0,09	-0,04	-0,02	-0,01	-0,08